

PAT-NO: JP408118832A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 08118832 A

TITLE: HEAT TRANSFER RIBBON

PUBN-DATE: May 14, 1996

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

MIZUMACHI, MOTOHIRO

ISAJI, KAORI

ITO, KENGO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

SONY CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP06284396

APPL-DATE: October 24, 1994

INT-CL (IPC): B41M005/40, B41J031/00 , B41M005/38

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve greatly fixing property and durability of an image to be formed by sublimation type heat transfer recording at the time of performance of the sublimation type heat transfer recording and hot-melt type heat transfer recording with one ribbon.

CONSTITUTION: A heat transfer ribbon IA is constituted by providing a sublimation ink layer 3 which is an ink layer containing sublimation or heat dispersion dyes and the dyes are transferred to a transferred body from the ink layer by heating, a hot-melt transfer ink layer 4 comprised of hot-melt ink which is molten and transferred to the transferred body through heating and a

heat transfer laminated layer 5 which is molten and transferred to the transferred body through heating. Cationic dyes which are made into a hydrophobic state is caused to be contained into the sublimating ink layer 3 and an interlaminar compound which can fix and hold the cation which is made into the hydrophobic state is caused to be contained into the heat transfer laminated layer 5.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-118832

(43) 公開日 平成8年(1996)5月14日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/40				
B 4 1 J 31/00	A			
B 4 1 M 5/38				
		7416-2H	B 4 1 M 5/26	B
		7416-2H		E
審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 11 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平6-284396

(22) 出願日 平成6年(1994)10月24日

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 水町 元弘

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ

一株式会社内

(72) 発明者 伊佐治 香織

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ

一株式会社内

(72) 発明者 伊東 謙吾

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ

一株式会社内

(74) 代理人 弁理士 田治米 登 (外1名)

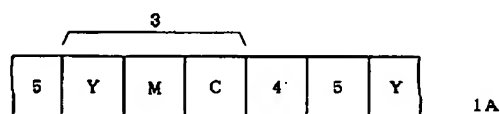
(54) 【発明の名称】 熱転写リボン

(57) 【要約】

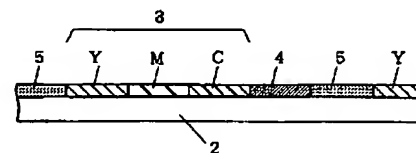
【目的】 昇華型熱転写記録と熱溶融型熱転写記録とを一つのインクリボンで行うにあたり、昇華型熱転写記録により形成される画像の定着性、堅牢性を大きく向上させる。

【構成】 シート状基材2の同一面上に、昇華性又は熱拡散性染料を含有するインク層であって、加熱により該インク層から被転写体に染料が移行する昇華性インク層3と、加熱により被転写体に溶融転写する熱溶融性インクからなる熱溶融転写性インク層4と、加熱により被転写体に溶融転写する熱転写性ラミネート層5とを設けて熱転写リボン1Aを構成する。この昇華性インク層3には疎水化カチオン染料を含有させ、熱転写性ラミネート層5には、疎水化カチオンをイオン交換反応により定着保持できる層間化合物を含有させる。

(a)



(b)



【特許請求の範囲】

【請求項1】 シート状基材の同一面上に、昇華性又は熱拡散性染料を含有するインク層であって、加熱により該インク層から被転写体に染料が移行する昇華性インク層と、加熱により被転写体に溶解転写する熱溶解転写性インク層と、加熱により被転写体に溶解転写する熱転写性ラミネート層とが設けられており、該昇華性インク層は疎水化カチオン染料を含有し、該熱転写性ラミネート層は、疎水化カチオンをイオン交換反応により定着保持できる層間化合物を含有することを特徴とする熱転写リボン。

【請求項2】 熱転写性ラミネート層が、シート状基材上に設けられた離型層と、その離型層上に設けられた層間化合物含有定着層との積層構造を有する請求項1記載の熱転写リボン。

【請求項3】 熱溶解転写性インク層又は熱転写性ラミネート層が、赤外線吸収剤又は紫外線吸収剤を含有する請求項1又は2記載の熱転写リボン。

【請求項4】 シート状基材の同一面上に、昇華性又は熱拡散性染料を含有するインク層であって、加熱により該インク層から被転写体に染料が移行する昇華性インク層と、加熱により被転写体に溶解転写する熱転写性ラミネート層が設けられており、該昇華性インク層は疎水化カチオン染料を含有し、該熱転写性ラミネート層は、疎水化カチオンをイオン交換反応により定着保持できる層間化合物と、可視領域が実質的に透明で赤外又は紫外領域に吸収を有する赤外線吸収剤又は紫外線吸収剤とを含有することを特徴とする熱転写リボン。

【請求項5】 熱転写性ラミネート層が、シート状基材上に設けられた離型層とその離型層上に設けられた層間化合物含有定着層との積層構造を有する請求項4記載の熱転写リボン。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、昇華型熱転写記録と熱溶解型熱転写記録とを一つのインクリボンで行うことを可能とする熱転写リボンに関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、印画紙等の被転写体とインクリボンを重ね合わせ、それをサーマルヘッドやレーザ等の加熱手段を用いて画像信号に応じて選択的に加熱し、インクリボンから被転写体に染料を転写させて画像を形成する熱転写記録方法が広く行われている。熱転写記録方法としては、インクリボンのインク層を熱可塑性樹脂等のバインダー樹脂と染料もしくは顔料から形成し、そのインク層を熱溶解により被転写体に転写させる熱溶解型熱転写記録方法と、インク層に分散染料等の昇華性又は熱拡散性染料を用い、この熱拡散性染料を被転写体に昇華又は熱拡散により転写させる昇華型熱転写記録方法が知られている。このうち、昇華型熱転写記録方法は、

加熱エネルギーに応じて階調性を有するフルカラー画像を得ることができるので、ビデオカメラ、テレビ、コンピュータグラフィックス等の画像をハードコピーする技術として注目されている。

【0003】しかし、昇華型熱転写記録方法で形成した画像は、昇華性又は熱拡散性染料の再昇華等のために熱溶解型熱転写記録方法で形成した画像に比して定着性が劣る。そのため、昇華型熱転写記録方法は、IDカード、プリペイドカード、クレジットカード等のカード類に文字情報やバーコード情報を記録する場合のように、高いコントラストが要求される2値画像を記録する場合には不適当なものとなっている。

【0004】そこで、カード類に、写真画像等のように階調性を有する画像と、高いコントラストが要求される2値画像との双方を形成する場合には、写真画像等は昇華型熱転写記録方法で形成し、2値画像は熱溶解型熱転写記録方法で形成することがなされている。そして、この場合の昇華型熱転写記録と熱溶解型熱転写記録とを簡便に行えるように、一つのインクリボンに、昇華型熱転写記録用のインク層と熱溶解型熱転写記録用のインク層とをインクリボンの長さ方向に交互に繰り返し設けた熱転写リボンが提案されている（特公平5-28996号公報の特許請求の範囲）。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、昇華型熱転写記録用のインク層と熱溶解型熱転写記録用のインク層の双方を設けた従来のインクリボンを用いてカード類等に写真画像や2値画像を形成した場合、熱溶解型熱転写記録用のインク層で形成した画像の安定性は確保できても、昇華型熱転写記録用のインク層で形成した画像の定着性は依然として不十分であり、また、耐可塑性や耐薬品性等の画像堅牢度を向上させることも望まれていた。

【0006】本発明は以上のような従来技術の課題を解決しようとするものであり、昇華型熱転写記録と熱溶解型熱転写記録とを一つのインクリボンで行うにあたり、昇華型熱転写記録により形成される画像の定着性、堅牢性を大きく向上させ、昇華型熱転写記録により形成される画像及び熱溶解型熱転写記録により形成される画像の双方とも優れた定着性と堅牢性とを有するようにすることを目的とする。

【0007】

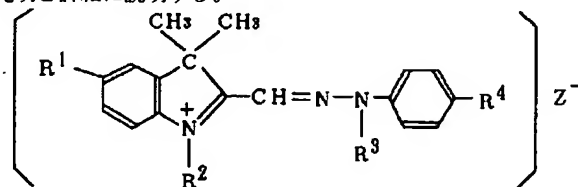
【課題を解決するための手段】本発明者は、昇華型熱転写記録用のインク層に使用する染料として疎水化カチオン染料を使用して被転写体に転写画像を形成し、その転写画像上に、この疎水化カチオン染料をイオン交換反応により定着保持する層間化合物からなるラミネート層を積層すると、画像堅牢度が飛躍的に向上することを見出した。また、このようなラミネート層のバインダー樹脂として、熱溶解型熱転写記録用のインク層に使用される

バインダー樹脂を使用し、それによりラミネート層に熱転写性をもたせると、この熱転写性ラミネート層は従来の熱溶融型熱転写記録用のインク層と同様にインクリボンから被転写体に熱転写できることも見出した。さらに、被転写体においてこの熱転写性ラミネート層の下に位置することとなる転写画像をこの熱転写性ラミネート層上から透視することを可能とする赤外線吸収剤又は紫外線吸収剤、即ち可視領域は実質的に透明であるが、赤外又は紫外領域には吸収を有する赤外線吸収剤又は紫外線吸収剤を、熱転写性ラミネート層中に含有させると、熱転写性ラミネート層は、疎水化カチオン染料で形成した転写画像の画像堅牢度を高めるための層として使用できただけでなく、赤外又は紫外領域に吸収を有する転写画像を形成するための層としても使用できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0008】即ち、本発明は第1の発明として、シート状基材の同一面上に、昇華性又は熱拡散性染料を含有するインク層であって、加熱により該インク層から被転写体に染料が移行する昇華性インク層と、加熱により被転写体に溶融転写する熱溶融転写性インク層と、加熱により被転写体に溶融転写する熱転写性ラミネート層とが設けられており、該昇華性インク層は疎水化カチオン染料を含有し、該熱転写性ラミネート層は、疎水化カチオンをイオン交換反応により定着保持できる層間化合物を含有することを特徴とする熱転写リボンを提供する。

【0009】また、本発明は第2の発明として、シート状基材の同一面上に、昇華性又は熱拡散性染料を含有するインク層であって、加熱により該インク層から被転写体に染料が移行する昇華性インク層と、加熱により被転写体に溶融転写する熱転写性ラミネート層が設けられており、該昇華性インク層は疎水化カチオン染料を含有し、該熱転写性ラミネート層は、疎水化カチオンをイオン交換反応により定着保持できる層間化合物と、可視領域が実質的に透明で赤外又は紫外領域に吸収を有する赤外線吸収剤又は紫外線吸収剤とを含有することを特徴とする熱転写リボンを提供する。

【0010】以下、本発明を詳細に説明する。



(1)

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、独立的に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリアル基、アリアルオキシ基、アラルキル基、アラルコキシ基、アルケニル基、アルケノキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基又はアシル基であり、これらは置換されていてもよ

※50

*【0011】図1は、第1の本発明の熱転写リボン1Aの一態様の平面図(同図a)及び断面図(同図(b))である。なお、各図中、同一符号は同一又は同等の構成要素を表している。この熱転写リボン1Aには、シート状基材2の同一面上に、イエローY、マゼンタM及びシアンCの各色の昇華性インク層3と熱溶融転写性インク層4と熱転写性ラミネート層5とが繰り返し設けられている。

【0012】ここで、シート状基材2は従来のインクリボンのシート状基材と同様に構成することができ、例えば、PETなどのポリエステルフィルム、ポリイミドフィルム、ナイロン等のポリアミドフィルム、コンデンサー紙等の紙類を使用することができる。その厚さは、通常3~20 μm とすることが好ましい。

【0013】昇華性インク層3は昇華型熱転写記録時に使用するインク層であり、染料として疎水化カチオン染料を含有することを特徴としている。従来、昇華型熱転写記録用のインク層に含有させる染料としては、一般に分散染料等が使用されているが、転写感度、画像の色相及び耐光性の点で実用上十分とはいえない。これに対して、疎水化カチオン染料を使用するとこれらを改善することが可能となる。

【0014】即ち、カチオンは特有の鮮明さ、高着色性、及び高耐光性を有する染料として知られているが、これ自体は親水性であるため、昇華性インク層3に使用するバインダー樹脂中に均一に安定性よく分散させることが困難である。そこで、本発明ではカチオン染料のハロゲン等の対イオンを有機アニオンと交換することにより疎水化した疎水化カチオン染料を使用する。

【0015】このような疎水化カチオン染料としては、特開平6-40172号公報の特許請求の範囲、段落【0009】~【0015】に記載されている染料を使用することができる。即ち、イエロー染料としては、式(1)

【0016】

【化1】

※く、 Z^- は対イオンである)のジアザカルボシアニン系カチオン染料の対イオンを、有機アニオンと交換することにより得られる疎水化カチオン染料を使用することができる。ここで、有機アニオンと交換する前のカチオン染料の例としては、C. I. Basic Yellow 28、51等や特公昭47-4881号公報等に記載

5

の染料をあげることができる。

【0017】他のイエロー染料としては、C. I. Basic Yellow 21、36、67又は73のカチオン染料の対イオンを、有機アニオンと交換することにより得られる疎水化カチオン染料を使用することが*

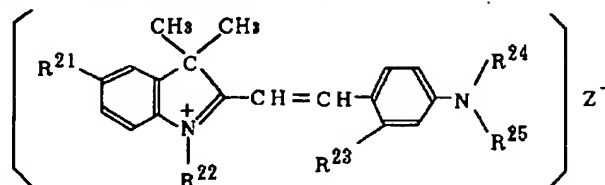
6

*きる。

【0018】マゼンタ染料としては、式(2)

【0019】

【化2】



(2)

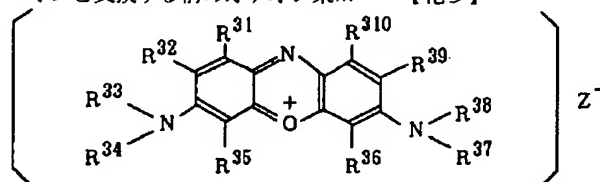
(式中、R²¹、R²²、R²³、R²⁴及びR²⁵は、独立的に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アラルコキシ基、アルケニル基、アルケノキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基又はアシル基であり、これらは置換されていてもよく、またR²⁴とR²⁵とは互いに連結して環を形成してもよく、Z⁻は対イオンである)のヘミシアニン系カチオン染料の対イオンを、有機アニオンと交換することにより得られる疎水化カチオン染料を使用することができ。ここで、有機アニオンと交換する前のカチオン染料

※料の例としては、C. I. Basic Red 13、14、C. I. Basic Violet 7、16、C. I. 48025、48030等や、USP3379723、特公昭34-694号公報、特公昭40-19951号公報、特公昭45-28024号公報、特公昭50-7087号公報、特開昭50-149723号公報等に記載の染料をあげることができる。

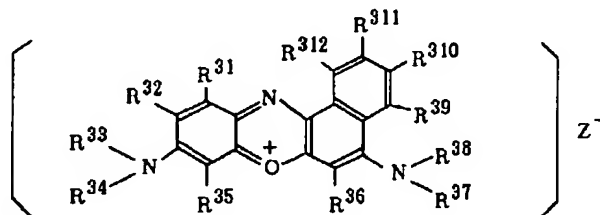
【0020】シアン染料としては、式(3a)又は(3b)

【0021】

【化3】



(3a)



(3b)

(式中、R³¹、R³²、R³³、R³⁴、R³⁵、R³⁶、R³⁷、R³⁸、R³⁹、R³¹⁰、R³¹¹及びR³¹²は、独立的に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アラルコキシ基、アルケニル基、アルケノキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基又はアシル基であり、これらは置換されていてもよく、またR³¹とR³²、R³³とR³⁴、R³⁷とR³⁸、R³⁹とR³¹⁰、R³¹⁰とR³¹¹、及びR³¹¹とR³¹²とはそれぞれ互いに連結して環を形成してもよく、Z⁻は対イオンである)のオキサジン系カチオン染料の対イオンを、★50

40★有機アニオンと交換することにより得られる疎水化カチオン染料を使用することができる。ここで、有機アニオンと交換する前のカチオン染料の例としては、C. I. Basic Blue 3、6、10、12、49、75、87、95、96、101、104、107、108、114、122、124、141、151、155、C. I. 51015等や、特公昭45-25788号公報、同47-13638号公報、BP13565/90、BP18623/90、USP2741605、USP494838、FP211035、GP62367、GP63238、GP68557、GP6855

8、GP69820、GP71250等に記載の染料をあげることができる。

【0022】また、これらの染料の対イオンとなる有機アニオンとしては、特開平6-40172号公報の段落【0017】～【0024】に記載されているような、アニオン性界面活性剤のイオンとすることができる。即ち、

- (1) カルボン酸アニオン類
 (1a) せっけん (RCOO^-)
 (1b) N-アシルアミノ酸 (RCON-COO^-)
 (1c) アルキルエーテルカルボン酸 ($\text{RO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{COO}^-$)
 (2) スルホン酸アニオン類
 (2a) アルキルスルホン酸 (RSO_3^-)
 (2b) アルキルベンゼンスルホン酸 (式(4))

【0023】

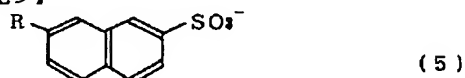
【化4】



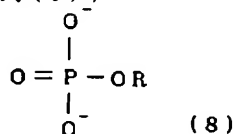
- (2c) アルキルナフタレンスルホン酸 (式(5))

【0024】

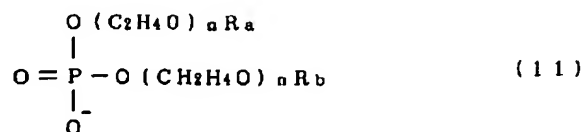
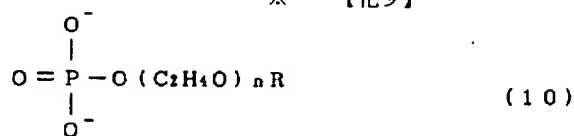
【化5】



- (2d) スルホコハク酸 (式(6))



- (4b) アルキルエーテルリン酸 (式(10)、(11))



- (4c) アルキルアリールエーテルリン酸

なお、上述の有機アニオンにおいて、入手容易性とコストの点からR、Ra及びRbは好ましくは炭素数5～25

*【0025】

【化6】



- (2e) α -オレフィンスルホン酸

- (2f) N-アシルスルホン酸 ($-\text{CON-SO}_3^-$)

- 10 (3) 硫酸エステルアニオン類

- (3a) 硫酸化油

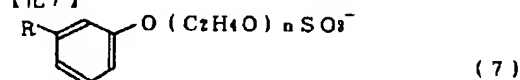
- (3b) アルキル硫酸 (ROSO_3^-)

- (3c) アルキルエーテル硫酸 ($\text{RO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{SO}_3^-$)

- (3d) アルキルアリールエーテル硫酸 (式(7))

【0026】

【化7】



20

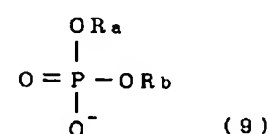
- (3e) アルキルアミド硫酸 (RCONH-OSO_3^-)

- (4) リン酸エステルアニオン類

- (4a) アルキルリン酸 (式(8)、(9))

【0027】

【化8】



※【0028】

※【化9】

★Oの直鎖又は分枝アルキル基もしくはアルケニル基である。

【0029】このような有機アニオンの中でも、(2

d) のスルホコハク酸アニオン、例えばジエチルヘキシルスルホコハク酸アニオン、(2b) のアルキルベンゼンスルホン酸アニオン、例えばドデシルベンゼンスルホン酸アニオン、(3b) のアルキル硫酸アニオン、例えばラウリル硫酸アニオン又は(1a) のせっけんアニオンを好ましく使用することができる。

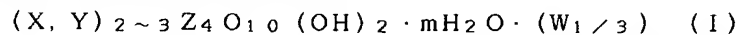
【0030】なお、本発明の熱転写リボンの昇華性インク層3には、必要に応じて、上述のような疎水化カチオン染料以外の染料を含むことができる。

【0031】昇華性インク層3は、染料として疎水化カチオン染料を含有する以外の構成は、従来の昇華型熱転写記録用のインク層と同様とすることができる。例えば、この昇華性インク層3は、染料と、染料を保持するバインダー樹脂とを均一に混合して形成することができるが、ここでバインダー樹脂としてはブチラル樹脂、ポリビニルアルキルアセタール樹脂、セルロースエステル樹脂、セルロースエーテル樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリ酢酸樹脂等を使用することができる。

【0032】また、昇華性インク層3は、必要に応じて他の成分、例えば、疎水性ポリマーバインダー、熔融温度調節剤、可塑剤、溶剤、粘結剤等を含有することができる。

【0033】昇華性インク層3は、以上のような各成分を混合して得られるインク層形成用組成物をシート状基材2の上の所定の領域にワイヤーバーコーター等で塗布して形成することができる。また、その厚さは通常0.5~5.0μmとすることが好ましい。

【0034】一方、熱溶融転写性インク層4は熱溶融型熱転写時に使用するインク層であり、従来の熱溶融型熱転写記録用のインク層と同様に、染料、顔料等の色剤と、転写時に熱溶融するバインダー樹脂とから形成することができる。この場合、バインダー樹脂としてはブチラル樹脂、ポリビニルアルキルアセタール樹脂、セルロースエステル樹脂、セルロースエーテル樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリ酢酸樹脂等を使用する*



(式中、XはAl、Fe(III)、Mn(III)又はCo(III)であり、YはMg、Fe(II)、Mn(II)、Ni、Zn又はLiであり、ZはSi又はAlであり、WはK、Na又はCaであり、H₂Oは層間水を示し、mは整数である)。

【0039】式(I)で表されるモンモリロナイト群鉱物の具体例としては、XとYとの組み合わせと置換数の相違により、モンモリロナイト、マグネシアンモンモリロナイト、鉄モンモリロナイト、鉄マグネシアンモンモリロナイト、バイデライト、アルミニアンバイデライト、ノントロナイト、アルミニアンノントロナイト、サボナイト、アルミニアンサボナイト、ヘキトライト、ソーコナイトなど天然物又は合成物を例示することができ※50

*ことができる。また、色剤としては、カーボンブラック、その他各種顔料を使用することができる。さらに、熱溶融転写性インク層4には赤外線吸収剤又は紫外線吸収剤を含有させてもよい。熱溶融転写性インク層4に赤外線吸収剤又は紫外線吸収剤を含有させた場合には、熱溶融転写性インク層4の熱転写により、赤外又は紫外領域に吸収を有するバーコード等の画像を被転写体に形成することができるので好ましい。この他、熱溶融転写性インク層4には、熔融温度調節剤、可塑剤、溶剤、粘結剤等の各種添加剤を含有させることができる。

【0035】熱溶融転写性インク層4は、以上のような各成分を混合してインク層形成用組成物を調製し、これをシート状基材2の上の所定の領域にワイヤーバーコーター等で塗布して形成することができる。また、その厚さは通常0.5~5.0μmとすることが好ましい。

【0036】熱転写性ラミネート層5は被転写体に熱転写され、昇華性インク層3を用いて形成した転写画像と重ね合わされる層である。この熱転写性ラミネート層5は、上述の昇華性インク層3が含有する疎水化カチオンをイオン交換反応により定着保持することができる層間化合物を含有することを特徴としている。このような層間化合物を含有する熱転写性ラミネート層5を、昇華性インク層3を用いて形成した転写画像と積層することにより、転写画像を形成している疎水化カチオン染料が、イオン交換により層間化合物に固定されるので、転写画像の定着性、堅牢性を著しく向上させることが可能となる。

【0037】このような層間化合物としては、特開平4-299183号公報に記載されているような化合物を例示することができる。例えば、イオン交換能を有する粘土系層間化合物、たとえば、以下の式(1)で示されるモンモリロナイト群鉱物を好ましく例示することができる：

【0038】

【化10】

※る。式(I)中のOH基がフッ素などのハロゲン原子で置換したものも使用することができる。

【0040】また、式(I)のモンモリロナイト群鉱物の他にもカチオン交換性粘土系層間化合物として、ナトリウムシリシクマイカ、ナトリウムテニオライト、リチウムテニオライトなどの雲母群鉱物を例示することができる。

【0041】以上のような層間化合物は、カチオン染料がその層間に入り込み易くなり、イオン交換反応が容易に行われるように層間の距離を十分に確保しておくことが望ましく、また、層間化合物が親油性(疎水性)のバインダー樹脂へ容易に分散するように層間を疎水化しておくことが望ましい。このためには、層間化合物のカチ

オン交換性アルカリ金属カチオンやアルカリ土類金属カチオンを、カチオン染料とイオン交換可能で親油性基を有する有機カチオンで予めイオン交換しておくことが好ましい。このような有機カチオンとしては、炭素数8以上のアルキル基を有する第4級アンモニウムイオンや置換ホスホニウムイオンなどを好ましく例示することができる。

【0042】層間化合物の配合量は、昇華性インク層3を用いて形成した転写画像の定着性を向上させると共に、熱転写性ラミネート層5それ自体の転写性を確保する点から、熱転写性ラミネート層5の10～90重量%とすることが好ましい。

【0043】熱転写性ラミネート層5は、上述のような層間化合物を、熱溶融転写性インク層4を形成するバインダー樹脂と同様のバインダー樹脂に分散させたものとするのが好ましい。これにより、熱転写性ラミネート層5を熱溶融転写性インク層4と同様に被転写体に熱転写することが可能となる。

【0044】また、被転写体においてこの熱転写性ラミネート層5の下に位置することとなる転写画像をこの熱転写性ラミネート層5から透視することができるように可視光領域は実質的に透明であるが、赤外又は紫外領域に吸収を有する赤外線吸収剤又は紫外線吸収剤を、熱転写性ラミネート層5に含有させてもよい。熱転写性ラミネート層5にこのような赤外線吸収剤又は紫外線吸収剤を含有させた場合には、熱転写性ラミネート層5の熱転写により、赤外又は紫外領域に吸収を有するバーコード等の画像を被転写体に形成することができるので好ましい。このような赤外線吸収剤としては、例えば、日本化薬(株)製のKayasorb IR-750、同IR-820、同IRG-002、同IRG-003、同IRG-022、同IRG-023、同CY-2、同CY-4、同CY-9、同CY-20等を例示することができる。また、紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾフェノン系やベンゾトリアゾール系等の紫外線吸収剤を例示することができる。

【0045】この他、熱転写性ラミネート層5には、必要に応じてシリコンオイル等の滑剤、染料等の色材、可塑剤、充填剤等の各種添加剤を含有させることができる。ただし、熱転写性ラミネート層5は、前述のように、昇華性インク層3を用いて形成した転写画像と重ね合わせてその転写画像の定着性、堅牢性を向上させる層であるから、熱転写性ラミネート層5は、その下面に転写画像を配した場合に、転写画像が透視できるように透明性をもたせることが好ましい。

【0046】熱転写性ラミネート層5は、層間化合物、その他各成分を混合してインク層形成用組成物を調製し、これをシート状基材2の上の所定の領域にワイヤーコーター等で塗布して形成することができる。その厚さは通常0.5～20μmとすることが好ましい。

【0047】また、熱転写性ラミネート層5は、図3に示したように、シート状基材2の上に設けた離型層5aと、上述の層間化合物を用いて形成される層間化合物含有定着層5bとの積層構造としてもよい。この場合、離型層5aは、熱転写時にシート状基材2から剥離して被転写体に転写され、被転写体の外表面を形成する層となるので、シート状基材2と剥離性が良く、また被転写体の表面を保護できるように耐可塑剤性、耐薬品性、耐擦過性等に優れた樹脂を使用することが好ましい。また、離型層5aには、必ずしも上述のような層間化合物は含有させる必要はないが、含有させてもよく、さらに各種滑剤や充填剤等を含有させてもよい。

【0048】図3に示したように熱転写性ラミネート層5を、離型層5aと層間化合物含有定着層5bとの積層構造とする場合、それらの厚さは、離型層5aを0.5～10μmとし、層間化合物含有定着層5bを2～10μmとすることが好ましい。

【0049】なお、図1には、シート状基材2の上に、イエローY、マゼンタM、シアンCの各色の昇華性インク層3、熱溶融転写性インク層4及び熱転写性ラミネート層5がこの順序で繰り返して配列している態様を示したが、本発明において、これら各層の配列態様はこれに制限されるものではなく、任意の配列態様とすることができる。また、昇華性インク層、熱溶融転写性インク層及び熱転写性ラミネート層としては、それぞれ必要に応じて複数種を設けることができる。例えば、熱転写性ラミネート層は、上述のように昇華性インク層で形成した転写画像の定着性を向上させる機能を果たすが、この他、このような本来の機能に加えて、被転写体に染料受容層がない場合にも昇華性インク層による転写画像を良好に形成できるように、染料受容層の機能も良好にはたす熱転写性ラミネート層と、本来の機能に加えて、形成した転写画像の耐薬品性や耐擦過性などの表面保護機能も良好にはたす熱転写性ラミネート層との双方を設けることができる。

【0050】また、本発明において、昇華性インク層、熱溶融転写性インク層及び熱転写性ラミネート層がシート状基材の同一面上に設けられているとは、これら各層が実質的にシート状基材の同一面上に設けられていることをいう。すなわち、シート状基材2の一方の面上で、熱転写リボンの長さ方向あるいは幅方向に昇華性インク層、熱溶融転写性インク層及び熱転写性ラミネート層が配列されていればよい。したがって、図1には示していないが、昇華性インク層3、熱溶融転写性インク層4及び熱転写性ラミネート層5の各層すべてとシート状基材2との間、あるいはいずれかの層とシート状基材2との間には、必要に応じて両者の接着性を向上させるため、プライマー層を設けることができる。

【0051】また、シート状基材2の昇華性インク層3等と反対側の面には、プリンター内での熱転写リボンの

走行性を向上させるために、耐熱滑性層（図示せず）を設けることができる。

【0052】以上のような熱転写リボン1Aは、市販の熱転写プリンタで使用することができる。例えば、ポリエステル、セルロースエステル、ウレタン、エポキシ、塩化ビニル-酢酸ビニルなどの樹脂からなる染料受容層を有する被転写体と、昇華性インク層3とを重ね合わせ、その昇華性インク層3をビデオ信号などの画像に応じてサーマルヘッドなどの加熱手段で選択的に加熱することにより昇華性インク層3から被転写体へ染料を昇華又は熱拡散により移行させ、転写画像を形成する。次いで、熱溶融転写性インク層4と被転写体とを重ね合わせ、これも画像情報に応じて選択的に加熱することにより熱溶融転写性インク層4を被転写体に転写させ、転写画像を形成する。さらに、熱転写性ラミネート層5を、少なくとも昇華性インク層3を用いて形成した転写画像を覆うように、ベタで転写する。このように熱転写リボン1Aを使用することにより、例えば、図4に示したように、被転写体6上に、昇華性インク層3を用いて形成した階調画像7と、熱溶融転写性インク層4を用いて形成した2値画像8と、熱転写性ラミネート層5を用いて双方の画像を覆うように形成したラミネート層9とを形成することができる。

【0053】また、この熱転写リボン1Aの使用にあたり、被転写体に染料受容層が形成されていない場合には、予め、熱転写性ラミネート層5を被転写体に熱転写し、その上に昇華性インク層3を用いて転写画像を形成することが好ましい。この場合、さらに必要に応じて転写画像の上に、再度、熱転写性ラミネート層5を熱転写してもよい。

【0054】図2は、第2の本発明の熱転写リボン1Bの一態様の平面図である。この熱転写リボン1Bにおいてもシート状基材2の同一面上に、イエローY、マゼンタM及びシアンCの各色の昇華性インク層3と熱転写性ラミネート層5とが繰り返し設けられており、この点は図1に示した熱転写リボン1Aと同様である。しかし、熱溶融転写性インク層4が形成されていない点が図1に示した熱転写リボン1Aと大きく異なっている。また、この熱転写リボン1Bの熱転写性ラミネート層5は、層間化合物の他に、可視領域は実質的に透明であるが赤外又は紫外領域に吸収を有する赤外線吸収剤又は紫外線吸収剤、即ち、被転写体においてこの熱転写性ラミネート層の下に位置することとなる転写画像をこの熱転写性ラミネート層上から透視することを可能とする赤外線吸収剤又は紫外線吸収剤を必須成分として含有する点が異なっている。このような赤外線吸収剤又は紫外線吸収剤としては、図1に示した熱転写リボン1Aの熱転写性ラミネート層5に必要に応じて含有させることのできる赤外線吸収剤又は紫外線吸収剤と同様のものを使用することができ、より具体的には、そのような赤外線吸収剤又は

紫外線吸収剤として前に例示したものを使用することができる。

【0055】なお、熱溶融転写性インク層を形成せず、熱転写性ラミネート層5に上述のような赤外線吸収剤又は紫外線吸収剤を必須成分として含有させる以外の構成は、図1に示した熱転写リボン1Aと同様とすることができ、例えば、昇華性インク層3及び熱転写性ラミネート層5の双方とシート状基材2との間、あるいはいかにかとシート状基材2との間には、必要に応じて両者の接着性を向上させるため、プライマー層を設けることができる。また、シート状基材2の昇華性インク層3等と反対側の面には、耐熱滑性層を設けることができる。

【0056】この熱転写リボン1Bは、熱溶融転写性インク層の転写を行わない以外は、図1に示した熱転写リボン1Aと同様に市販の熱転写プリンタで使用することができる。例えば、染料受容層を有する被転写体と、昇華性インク層3とを重ね合わせ、その昇華性インク層3をビデオ信号などの画像に応じてサーマルヘッドなどの加熱手段で選択的に加熱することにより階調画像7を形成する。次いで、この画像7が覆われるように、熱転写性ラミネート層5をベタで熱転写させる。またこのとき、熱転写性ラミネート層5を画像情報に応じて選択的に加熱することにより熱転写性ラミネート層5の転写画像を形成する。このように熱転写リボン1Bを使用することにより、例えば、図5に示したように、被転写体6上に、昇華性インク層3を用いて形成した階調画像7と、その階調画像7を覆うように、熱転写性ラミネート層5を用いて形成したラミネート層9aと、同じくこの熱転写性ラミネート層5を用いて形成した2値画像9bとを形成することができる。なお、この2値画像9bは、通常肉眼では判読が困難であるが、紫外線又は赤外線リーダーでは良好に判読されるものとなる。

【0057】

【作用】第1の本発明の熱転写リボンによれば、一つのインクリボンに昇華性インク層と熱溶融転写性インク層が形成されているので、被転写体に、昇華性インク層による階調画像と熱溶融転写性インク層による2値画像の双方を形成することができる。

【0058】この場合、昇華性インク層には疎水化カチオン染料が含有されているので、鮮明な階調画像を形成することが可能となる。さらにこの熱転写リボンには、疎水化カチオン染料をイオン交換反応により定着保持できる層間化合物からなる熱転写性ラミネート層が設けられているので、熱転写性ラミネート層を被転写体に熱転写させ、その熱転写性ラミネート層の熱転写によるラミネート層を、昇華性インク層の熱転写により形成した疎水化カチオン染料による画像上に積層することにより、画像の定着性、堅牢性を著しく向上させることが可能となる。

【0059】第2の本発明の熱転写リボンにおいても、

疎水化カチオン染料を含有する昇華性インク層と、層間化合物を含有する熱転写性ラミネート層とが形成されているので、被転写体に、昇華性インク層による鮮明度の高い階調画像を定着性、堅牢性よく形成することが可能となる。また、この熱転写性ラミネート層には、可視領域は実質的に透明であるが赤外又は紫外領域には吸収を有する赤外線吸収剤又は紫外線吸収剤が含有されているので、この熱転写性ラミネート層の熱転写により、赤外線又は紫外線リーダーで判読できる2値画像を形成することが可能となる。

【0060】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説*

【昇華性インク層用組成物】

ポリビニルブチラール

1重量部

疎水化カチオン染料(*1)

1重量部

MEK/トルエン(1/1重量比)

50重量部

ここで、(*1)色疎水化カチオン染料としては、次のようにして得たシアン色染料、マゼンタ染料又はイエロー染料を使用した。

【0062】シアン色疎水化カチオン染料：オキサジン系カチオン系染料(保土ヶ谷化学工業(株)製、AIZENカチオンピュアブルー5GH)3gを200ccの水に溶解させ、この溶液に20重量%ドデシルベンゼンスルホン酸水溶液100ccを滴下した。次に、クロロホルムを用いてこの混合液から有機相を抽出し、溶媒を減圧留去し、さらに50℃で減圧乾燥して約4gのシア※

【熱溶融転写性インク層用組成物】

カーボンブラック(御国色素(株)製、MH1ブラック)

20重量部

アクリル樹脂(旭化成工業(株)製、560F)

60重量部

酢酸ビニル樹脂(積水化学工業(株)製、C-3)

10重量部

可塑剤(三菱化成(株)製、D-160)

10重量部

【熱転写性ラミネート層用組成物(A)】

クレイ(コープケミカル(株)製、ルーセントタイトSS-1)40重量部

塩ビ酢酸ビニル樹脂(ユニオンカーバイト(株)製、VAGF)

50重量部

シリコーンオイル(信越化学工業(株)製、KF-6003)10重量部

得られた熱転写リボンを使用し、プリンター(ソニー(株)製、CVP-M3)を用いて、厚さ150μmのPVCシートに対して、まず昇華性インク層により転写画像を形成し、この上に熱転写性ラミネート層を熱転写した。その結果、転写画像上に透明で光沢のあるラミネート層が形成された。

【0065】このラミネート層で覆われた転写画像の耐薬品性を調べるために、PVCシートごとトルエン中に1分間浸漬した。その結果、画像のにじみや流出はまったく見られなかった。比較のため、昇華性インク層を用いて転写画像を形成後、熱転写性ラミネート層を熱転写しなかったものについて、同様に耐薬品性を調べた。その結果、転写画像が消失した。

【0066】また、得られた熱転写リボンの熱溶融転写★50

*明する。

【0061】実施例1

シート状基材として厚さ6μmのPETフィルムを用意した。また、昇華性インク層用組成物、熱溶融転写性インク層用組成物及び熱転写性ラミネート層用組成物として、それぞれ次の組成の組成物を調製した。そして、PETフィルム的一方の面に、コイルバーを用いて昇華性インク層用組成物、熱溶融転写性インク層用組成物又は熱転写性ラミネート層用組成物(A)を塗布し、図1に示したような熱転写リボン(昇華性インク層厚1μm、熱溶融転写性インク層厚2μm、熱転写性ラミネート厚3μm)を作成した。

※色疎水化カチオン染料を得た。

【0063】マゼンタ色疎水化カチオン染料：マゼンタ色カチオン染料(保土ヶ谷化学工業(株)製、カチオンブリリアントピンクBH)を上記と同様にドデシルベンゼンスルホン酸で疎水化することにより得た。

【0064】イエロー色疎水化カチオン染料：イエロー色カチオン染料(保土ヶ谷化学工業(株)製、カチオンイエローRLH)を上記と同様にドデシルベンゼンスルホン酸で疎水化することにより得た。

★性インク層を使用して、上記と同じプリンターによりPVCシートに対して文字及び格子縞の画像を形成した。その結果、赤外線領域に吸収を有する、2値画像を形成することができた。この2値画像のコントラストは非常に高く、マクベス社製TR-924により反射濃度を測定したところ、転写部分の反射濃度は2.0であり、非転写部分の反射濃度は0.06であった。

【0067】実施例2

熱転写性ラミネート層組成物として、実施例1の熱転写性ラミネート層組成物(A)の他に、次の熱転写性ラミネート層用組成物(B)も調製し、これを使用して、PETフィルム上に第2の熱転写性ラミネート層も形成する以外は実施例1を繰り返す。熱転写リボン(昇華性インク層厚1μm、熱溶融転写性インク層厚2μm、熱転

17

18

写性ラミネート層厚3 μ m、第2の熱転写性ラミネート* *層厚3 μ m)を作成した。

〔熱転写性ラミネート層用組成物(B)〕

アクリル樹脂(旭化成工業(株)製、720V)	70重量部
クレイ(コープケミカル(株)製、ルーセントタイトSS-1)	10重量部
合成シリカ(日本シリカ(株)製、E-220A)	10重量部
シリコンオイル(東レ・ダウコーニング・シリコン(株)製、SF8427)	10重量部

染料受容層が形成されていない被転写体として、カード状のPVC板(厚250 μ m)を用意した。そして、この被転写体に対して、まず得られた熱転写リボンの熱転写性ラミネート層(熱転写性ラミネート層組成物(A)から形成した層)を、プリンター(マチレス(株)製、印画試験機)を用いて熱転写し、次いで、その上に昇華性インク層を用いて転写画像を形成した。これにより、鮮明度及び定着性に優れた転写画像を形成することができた。さらに、この転写画像の上に、第2の熱転写性ラミネート層(熱転写性ラミネート層組成物(B)から形成した層)を熱転写によりラミネートした。これによ

※り、画像の光沢性及び耐摩擦性が増し、また、画像定着性が著しく向上した。

【0068】実施例3

シート状基材として厚さ6 μ mのPETフィルムを用意した。また、実施例1と同様の昇華性インク層用組成物を用意し、熱転写性ラミネート層用組成物として、次の組成の組成物を調製した。そして、PETフィルムの方の面に、コイルバーを用いて昇華性インク層用組成物又は熱転写性ラミネート層用組成物を塗布し、図2に示したような熱転写リボン(昇華性インク層厚1 μ m、熱転写性ラミネート層厚6 μ m)を作製した。

〔熱転写性ラミネート層用組成物〕

アクリル樹脂(旭化成工業株、560F)	60重量部
クレイ(コープケミカル(株)製、ルーセントタイトSS-1)	30重量部
赤外線吸収剤(日本化薬(株)製、IPG-002)	10重量部

得られた熱転写リボンを使用し、プリンター(マチレス(株)製、印画試験機)を用いて、厚さ250 μ mのPVCシートに対して、まず昇華性インク層により転写画像を形成し、この上に熱転写性ラミネート層を熱転写した。その結果、転写画像上に透明で光沢のあるラミネート層が形成された。また、この熱転写性ラミネート層を熱転写することにより被転写体にバーコード画像を形成した。

★取ることができた。

【0071】実施例4

熱転写性ラミネート層組成物として、次の熱転写性ラミネート層(層間化合物含有定着層)用組成物(C)、及び熱転写性ラミネート層(離型層)用組成物(D)も調製した。そして、PETフィルム上に熱転写性ラミネート層を形成するにあたり、PETフィルム上にプライマー層を形成後、まず熱転写性ラミネート層(離型層)用組成物(D)を塗布して離型性、耐擦過性に優れた熱転写性ラミネート層(離型層)(厚2 μ m)を形成し、この上に熱転写性ラミネート層(層間化合物含有定着層)用組成物(C)を塗布して熱転写性ラミネート層(層間化合物含有定着層)(厚2 μ m)を形成し、2層構造の熱転写性ラミネート層を形成した。また、昇華性インク層及び熱溶融転写性インク層は実施例1と同様に形成した。

【0069】このラミネート層で覆われた転写画像の耐薬品性を調べるために、画像形成したPVCシートごとトルエン中に1分間浸漬した。その結果、画像のにじみや流出はまったく見られなかった。比較のため、昇華性インク層を用いて転写画像を形成後、熱転写性ラミネート層を熱転写しなかったものについて、同様に耐薬品性を調べた。その結果、転写画像が消失した。

【0070】また、PVCシートに形成したバーコード画像は、赤外線領域に感度を持つセンサーによって読み★

〔熱転写性ラミネート層(層間化合物含有定着層)用組成物(C)〕

塩ビニルー酢酸ビニル(ユニオンカーバイト(株)製、VAGF)	50重量部
クレイ(コープケミカル(株)製、ルーセントタイトSS-1)	50重量部

〔熱転写性ラミネート層(離型層)用組成物(D)〕

セルロース系樹脂(イースマツガ'ツカ(株)製、CAB551-0.01)	90重量部
シリコンオイル(東レ・ダウコーニング・シリコン(株)製、SF8427)	5重量部
シリカ(日本シリカ工業(株)製、E200A)	5重量部

得られた熱転写リボンを使用し、実施例1と同様に、厚さ150 μ mのPVCシートに転写画像を形成した。その結果、PVCシートに、2層構造の熱転写性ラミネー

☆層の熱転写による透明なラミネート層で覆われた転写画像が形成された。

【0072】このラミネート層で覆われた転写画像の耐

薬品性を調べるために、PVCシートごとトルエン中に1分間浸漬した。その結果、画像のにじみや流出はまったく見られなかった。比較のため、昇華性インク層を用いて転写画像を形成後、熱転写性ラミネート層を熱転写しなかったものについても、同様に耐薬品性を調べた。その結果、転写画像をラミネート層で覆わなかったものは昇華性インク層による転写画像が消失した。

【0073】

【発明の効果】本発明によれば、昇華型熱転写記録と熱溶融型熱転写記録とを一つのインクリボンで行うにあたり、昇華型熱転写記録により形成する画像と熱溶融型熱転写記録により形成する画像の双方を定着性、堅牢性よく形成することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の熱転写リボンの平面図（同図a）及び断面図（同図b）である。

【図2】本発明の他の態様の熱転写リボンの平面図である。

【図3】本発明の熱転写リボンの熱転写性ラミネート層

部分の断面図である。

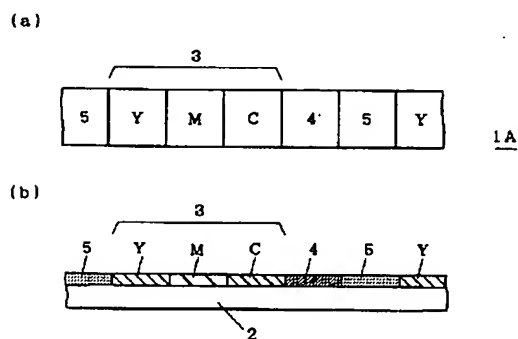
【図4】本発明の熱転写リボンを用いて形成した画像の断面図である。

【図5】本発明の熱転写リボンを用いて形成した画像の断面図である。

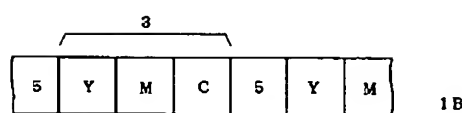
【符号の説明】

- 1 A、1 B 熱転写リボン
- 2 シート状基材
- 3 昇華性インク層
- 4 熱溶融転写性インク層
- 5 熱転写性ラミネート層
- 5 a 熱転写性ラミネート層（離型層）
- 5 b 熱転写性ラミネート層（層間化合物含有定着層）
- 6 被転写体
- 7 階調画像
- 8 2値画像
- 9、9 a ラミネート層
- 9 b 2値画像

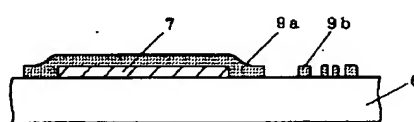
【図1】



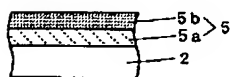
【図2】



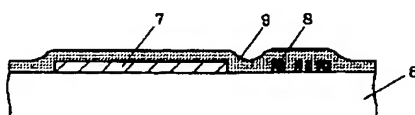
【図5】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号
7416-2H

F I

B 4 1 M 5/26

技術表示箇所

1 0 1 K